

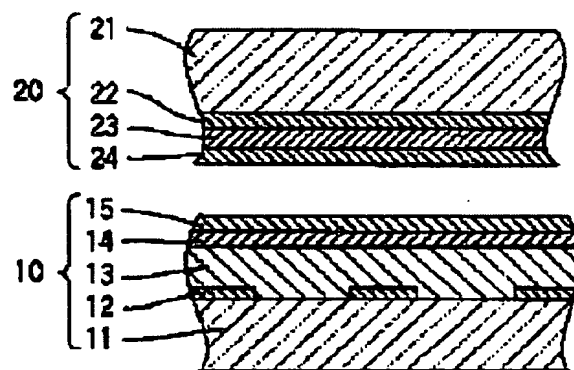
FLUORESCENCER FILM AND ITS MAKING

Patent number: JP7062339
Publication date: 1995-03-07
Inventor: TORIGOE KAORU
Applicant: FUJI XEROX CO LTD
Classification:
- **International:** C09K11/06; C03C17/22; C09K11/00; H01J9/22;
H01J9/227; H01J11/02; H01J17/04; H01J31/15;
H01J61/42
- **European:**
Application number: JP19930213641 19930830
Priority number(s):

Abstract of JP7062339

PURPOSE: To obtain a fluorescencer film reduced in the dispersion of thickness and composition and having a high luminous efficiency by applying a paste composition containing an organometallic compound to a substrate and heat-decomposing the applied composition by firing.

CONSTITUTION: At least one organometallic compound is mixed with 5-50wt.% thickener such as nitrocellulose or PE, 5-50wt.% film formation modifier such as stearic acid or dibutyl phthalate and an organic solvent to obtain a paste composition having a solid concentration of 5-50wt.%. An electrode 12, an insulation layer 13 and a protective layer 14 are formed on a substrate 11. The above paste composition is printed on or applied to the protective layer 14, and heat-decomposed by heating to 350-1500 deg.C for 30min to 10hr to form a fluorescencer film 15 of a thickness of 0.01-1μm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62339

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	Z	9159-4H		
C 0 3 C 17/22	A			
C 0 9 K 11/00	A	9159-4H		
H 0 1 J 9/22	C	7250-5E		
	S	7250-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-213641

(22)出願日 平成5年(1993)8月30日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 鳥越 薫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

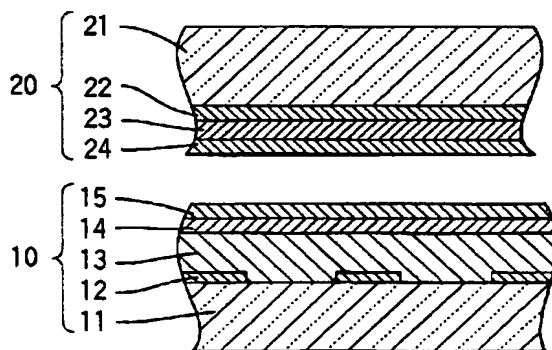
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 蛍光体膜およびその作製方法

(57)【要約】

【構成】 蛍光体膜は、基板上に、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより形成される。

【効果】 大幅なプロセス、コストの削減をはかれるだけでなく、高純度の有機金属化合物やペースト組成を安定化、均質化するための添加剤などを用いることにより組成制御が容易に行え、さらに欠陥などのない蛍光体膜を容易に作製できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより形成されたことを特徴とする蛍光体膜。

【請求項2】 基板を用意し、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を調製し、前記基板上に前記ペースト組成物を印刷あるいは塗布し、該基板上に印刷あるいは塗布されたペースト組成物を焼成し、熱分解させて蛍光体膜を形成することを特徴とする蛍光体膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蛍光体膜およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光体は、蛍光灯、ブラウン管のスクリーン、シンチレーション計数管、蛍光表示管(VFD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)など多くの用途に用いられている。

【0003】このような用途に用いられている蛍光体は、ほとんどの場合、高温での固相反応(焼成)により合成されている。その従来の合成工程では、よく精製された母体、付活剤、融剤などの原料を混合した後、ろつぽに入れ、炉中で焼成し、反応終了後、適当な方法で粉碎し、さらに粗大粒子や微粒子を除くための分級を行う。その後、洗浄、表面処理、ふるい分けを行ない蛍光体粉末としている。さらに、この蛍光体粉末をスラリー法、印刷法などにより蛍光体膜とすることにより各種用途に用いている(蛍光体ハンドブック オーム社 参照)。

【0004】しかし、ELDの場合には、欠陥が無く、結晶性の高い、緻密な蛍光体膜(発光層)が要求されるため、前述の方法に代えて、電子蒸着法やスパッタリング法等によって蛍光体膜が形成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来から用いられている固相反応による蛍光体の作製は、高温を必要とする反応プロセスを含む多段階のプロセスを必要とし、しかも蛍光体に必要な高純度の材料、また微量成分(付活剤)の添加量を制御することが難しく、さらに粉碎などを経ると発光率の低下をもたらす、目的とする粒径以外の粒子を除くため収率が低下してしまうなどの問題点があった。また、前述したようなディスプレイなどの用途のためには薄膜化するための別途工程が必要であり、しかも均一に蛍光体膜を作製しなければならないため、コスト、品質上多くの問題点を抱えていた。

【0006】本発明の目的は、前述したような従来技術の問題点を解消しようとする蛍光体膜およびその作製方

法を提供することである。

【0007】本発明の一つの特徴によれば、基板上に、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより形成された蛍光体膜が提供される。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の別の特徴によれば、基板を用意し、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を調製し、前記基板上に前記ペースト組成物を印刷あるいは塗布し、該基板上に印刷あるいは塗布されたペースト組成物を焼成し、熱分解させて蛍光体膜を形成する各工程を含む蛍光体膜の作製方法が提供される。

【0009】

【作用】本発明により作製した蛍光体膜は、純度の高い材料系を厳密に制御された割合で混合することができるため組成制御された高純度の蛍光体膜を容易に作製できる。また、膜厚や組成ばらつきが少なく、しかも発光効率の高い蛍光体膜を少ない工程で効率良く作製できだけでなく、製造工程および作製コストの大幅な削減が期待できる。

【0010】

【実施例】次に、添付図面に基ついて、本発明の実施例について本発明をより詳細に説明する。

【0011】本発明は、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を基板に印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより蛍光体膜を作製するものであり、用いる有機金属化合物は、減圧蒸留、昇華、再結晶など通常の有機化合物の精製方法と同様の方法により高純度化することが容易であり、また、これらを有機溶媒に溶解させ液体化することにより付活剤などの微量成分を制御よく均一に添加することが可能である。

【0012】また、本発明によれば、粉碎などの微粒子化工程を含まず、しかも増粘剤、成膜調剤などの添加剤を加えることにより多くの用途に適したペーストとすることができる。ペースト化、印刷(あるいは塗布)、焼成の三工程のみで蛍光体膜が作製できる。しかも、ペースト化のための添加剤や焼成条件を最適化することにより膜厚や組成ばらつきの少ない緻密な蛍光体膜を作製できる。そのため、従来は電子線蒸着法やスパッタリング法などにより作製されてきたELD用などの蛍光体膜も本発明の方法により作製できるようになる。

【0013】先ず、本発明の具体的な実施例について説明する前に、本発明において用いる各種物質、材料等の例について説明しておく。

【0014】本発明で用いる有機金属化合物としては、従来から知られている公知の化合物を任意に選ぶことができる。例えば、金属アルコシド、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、金属アセチルアセトナートなどから構成され

るものであればよい。

【0015】蛍光体膜を構成するものとしては、Ca、W、Ba、Si、Zn、Cd、P、Sr、Mg、As、Ge、Y、V、Ga、Pb、Mn、Ti、Sn、Eu、Er、Sm、Tm、Tb、Dy、Al、Nd、Ce、Bi、Fe、S、Ag、Cu、F、Cl、Br、I、Hf、Tl、B、Na、Be、K、In、Pt、Ru、Ir、Pd、Rh、Co、Niなどを含むものである。

【0016】ペーストを構成する添加剤として、増粘剤としてはニトロセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリカーボネートなどの汎用ポリマー、レジン、アスファルトなどの天然高分子化合物が挙げられる。添加量としては5～50wt%程度が好ましい。

【0017】成膜調整剤としては、ステアリン酸、アラキジン酸、リノール酸、リノレン酸などの脂肪酸、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステルなどが挙げられる。添加量としては、5～50wt%程度が好ましい。

【0018】金属有機化合物などを溶解、あるいは希釈する有機溶媒としては、オクタン、デカン、トリデカンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、タービネオール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ベンジルなどのエステル類などが利用できる。溶液の濃度としては、固形分比が5～50wt%の範囲が好ましい。

【0019】基板としては、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス、PLZT、PZT、BaTiO₃、MgO、Si、GaAs、ITO基板などの無機基板やポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアミドなどの耐熱性樹脂基板などが利用できる。

【0020】ペーストの塗布方法としては、例えば、バーコート塗布、スピンコート塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、ロール塗布などの方法が挙げられ、ペーストの印刷方法としては、スクリーン印刷などの方法が挙げられる。

【0021】これら塗布膜または印刷膜の焼成、熱分解方法としてはマッフル炉、ベルト炉、赤外炉などの電気炉中で、用いるペースト材料（有機金属化合物、添加剤、溶媒）の熱分解温度以上であれば良いが、熱分解を完全に行ない、焼成後の膜の酸化状態などを安定化させるためには350～1500°Cの焼成温度で、30分～10時間程度焼成することが好ましい。焼成温度が低

い場合は、熱分解が不十分となり結晶化が進まず発光効率が低下する場合があります。高過ぎる場合は、基板との反応が進行し、発光効率が低下する場合があります。焼成時間としては、10時間以上行ってもかまわないが、特に、10時間以上行う必要はない。また、焼成雰囲気としては、水素、水蒸気中などの還元性雰囲気、硫化水素などの反応性雰囲気、減圧下などが挙げられる。

【0022】焼成後の膜厚は、粘度、塗布印刷方法などにより異なるが、あまり厚過ぎると亀裂など欠陥が発生するため、一度の塗布、焼成では、0.01～1μm程度の膜厚が好ましい。これ以上の膜厚が必要な場合には、塗布、焼成を繰り返すことによりいくらかでも厚膜化することができる。

【0023】焼成後、蛍光体膜の結晶性向上や膜中の欠陥の低減をはかるために熱処理を行うこともできる。熱処理温度としては400°C～1500°C程度で、熱処理時間としては30分～10時間程度が好ましい。

【0024】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0025】実施例1 蛍光ランプ

ナフテン酸Ba、2-エチルヘキサン酸Mg、2-エチルヘキサン酸Al、トリス（ビバロイルトリフルオロアセトナト）Euを原子比で、BaMgAl₁₆O₂₄：Eu0.01となるように配合した。この組成物をAとする。組成物Aをもとにして下記組成で蛍光体ペースト組成物を作製した。

蛍光体ペースト組成物

組成物A	1重量部
ポリブチルメタクリレート	1重量部
(10wt% タービネオール溶液)	
フタル酸ジオクチル	1重量部
リノール酸	1重量部

【0026】上記蛍光体ペースト組成物を蛍光ランプ用バルブに塗布し、室温で約10分間乾燥した後、500°Cの炉中で窒素気流下約30分間焼成した。このようにして得たバルブに既知の方法により電極を封入し排気し充填ガスを満たし、エージングを施し、λ_{max}が450nm発光色青色の蛍光ランプを得た。

【0027】実施例2 蛍光ランプ

2-エチルヘキサン酸Y、ナフテン酸V、2-エチルヘキサン酸Biを原子比でYVO₄：Bi0.02となるように配合した。この組成物をAとする。組成物Aをもとにして下記組成で蛍光体ペースト組成物を作製した。

蛍光体ペースト組成物

組成物A	1重量部
ポリメチルメタクリレート	1重量部
(10wt% THF溶液)	
フタル酸ジオクチル	1重量部
リノレン酸	0.5重量部

【0028】大気中で焼成した他は実施例1と同様の方

法により蛍光ランプを得た。 λ_{\max} が565nm、発光色は白色であった。

【0029】実施例3 PDP（プラズマディスプレイパネル）

2-エチルヘキサン酸Y、トリス（ビバロイルトリフルオロアセトナト）Euを原子比でY2O3：Eu0.01となるように配合した。この組成物をAとする。Aをもとにして下記組成で蛍光体ベース組成物を作製した。

組成物A	1重量部
ポリエチルメタクリレート	1重量部
（10wt% THF溶液）	
フタル酸ジオクチル	1重量部
リノール酸	1重量部

【0030】図1に部分拡大断面図にて示すように、厚さ2mmの耐熱性のガラス基板11に、ITOを蒸着、フォトリソグラフィによりストライプ状の電極（陽極）12を設けた。この電極12上に低融点ガラスからなる絶縁層13をスクリーン印刷法により作製し、保護層14としてMgO膜を蒸着により作製した。さらに、その上層に蛍光体ペーストを塗布し、室温で10分間乾燥後、500°C、1時間焼成し、蛍光体膜15を作製し、これを、表面板10とした。

【0031】同様のガラス基板21にNiを蒸着、フォトリソグラフィにより上記ITOの電極12と互いに相対し、かつ交差するように電極（陰極）22を作製した。この上層に上記と同様の方法により絶縁層23、保護層24を順次積層し、裏面板20とした。

【0032】表面板10と裏面板20とを封着、排気後、Neガス（Arを数%混入したもの）を封入、その後封止を行ないPDPを作製した。電極12と電極22との間に100V/50kHzの交流電圧を印加したところ赤色の発光を確認した。

【0033】実施例4 PDP

ナフテン酸Ba、2-エチルヘキサン酸A1、2-エチルヘキサン酸Mnを原子比でBaA112O19：Mn0.01となるように配合した。この組成物をAとする。ナフテン酸Ba、2-エチルヘキサン酸Mg、2-エチルヘキサン酸Mg、2-エチルヘキサン酸A1、トリス（ビバロイルトリフルオロアセトナ）Euを原子比でBaMgA114O23：Eu0.01となるように配合した。この組成物をBとする。

【0034】A、Bそれぞれの組成物を用いた他は実施例3と同様の方法により、それぞれの蛍光体ベース組成物を作製した。また、実施例3と同様の方法によりPDPを作製した。

【0035】組成物AおよびBから作製したPDPは、それぞれ緑色、青色の発光を示した。なお、実施例3、4では、三種類の蛍光体膜をそれぞれ別々のPDPとして作製したが、各々の蛍光体膜を一枚のPDPの蛍光体

膜として例えば、ストライプ状、あるいはドット状に配置し、交差する電極列でプラズマ発光させることによりカラープラズマディスプレイとして動作させることができる。

【0036】実施例5 VFD（蛍光表示管）

下記組成で蛍光体ベース組成物を作製した。

蛍光体ベース組成物	
2-エチルヘキサン酸亜鉛	1重量部
ポリブチルメタクリレート	1重量部
（10wt% タービネオール溶液）	
フタル酸ジブチル	1重量部
リノール酸	0.5重量部

【0037】図2に拡大略断面図にて示すように、上記蛍光体ベース組成物をセラミック基板31により指示されたアルミニウムの陽極プレート32にディップ塗布し、室温で30分間乾燥後、500°Cの炉中で1時間焼成し、蛍光体膜33を作製した。次に、タングステン線状ヒーターを酸化物で被覆してなる陰極34を陽極プレート32上の蛍光体膜33に対向させて配置し、この一対の電極32、34を硬質ガラス容器35中に設置した後、容器35内の排気を行ない、真空度が10⁻³Pa程度で封止を行ない、蛍光表示管を得た。この蛍光表示管は、陽極プレート電圧80V、陰極電圧1V、電流50mAとすることによりピーク波長505nm 2ft-Lの緑色発光を得た。

【0038】実施例6 薄膜EL素子

2-エチルヘキサン酸Y、トリスアセチルアセトナトTbを原子比でY2O3：Tb0.01になるように配合した。この組成物をAとする。Aをもとにして下記組成で蛍光体ベース組成物を作製した。

蛍光体ベース組成物	
組成物A	1重量部
ポリブチルメタクリレート	0.8重量部
（10wt% タービネオール溶液）	
フタル酸ジオクチル	1重量部
リノール酸	1重量部

【0039】ガラス基板上に透明導電膜としてITOがストライプ状に配置されている基板にスパッタリング法によりTa2O5薄膜を0.1μm着膜し、絶縁層を形成した。次に、上記組成物をスピンコートし、600°Cの炉中で大気中、1時間焼成し、蛍光体膜を作製した。さらに、この上層に上記と同様の絶縁層を形成し、最後に透明導電膜と交差するようにマスクを用いてアルミニウム膜を0.5μm抵抗加熱法で着膜し、二重絶縁層構造をもつ薄膜EL素子を作製した。この薄膜EL素子に1kHzの交流を印加したところ200Vで緑色のEL発光を確認した。

【0040】実施例7 薄膜EL素子

実施例6の蛍光体ベース組成物のなかでトリスアセチルアセトナトTbのかわりにトリスアセチルアセトナト

Tmを用いる他は実施例と同様にして、蛍光体組成物を作製し、さらにこの蛍光体ペースト組成物を用いた他は実施例6と同様の方法により薄膜EL素子を作製した。この薄膜EL素子に1KHzの交流を印加したところ200Vで青色のEL発光を確認した。

【0041】実施例8 薄膜EL素子

実施例6の蛍光体ペースト組成物のなかでトリスアセチルアセトナトTbのかわりにトリス(ヒパロイルトリフルオロアセトナト)Euを用いる他は実施例6と同様にして、蛍光体組成物を作製し、さらにこの蛍光体ペースト組成物を用いた他は実施例6と同様の方法により薄膜EL素子を作製した。この薄膜EL素子に1KHzの交流を印加したところ200Vで赤色のEL発光を確認した。

【0042】実施例6、7、8ではそれぞれのペースト組成物を用いて緑、青、赤に発光する薄膜EL素子を作製したが、これらの蛍光体ペースト組成物を同一の透明導電膜にストライプ状、あるいはドット状に形成し、それぞれを独立に駆動することによりカラー薄膜EL素子を作製できる。

【0043】

【発明の効果】本発明は、従来蛍光体粉末を高温プロセスを含む多段階のプロセスで作製し、さらに膜状にするための印刷プロセスを必要とした蛍光体膜の作製プロセスに対して、少なくとも1種類の有機金属化合物を含むペースト組成物を基板に印刷あるいは塗布し、これを焼成、熱分解させることにより蛍光体膜を作製することにより、大幅なプロセス、コストの削減をはかれるだけでなく、高純度の有機金属化合物やペースト組成を安定化、均質化するための添加剤などを用いることにより組成制御が容易に行え、さらに欠陥などのない蛍光体膜を容易に作製できる。

【0044】本発明により蛍光体膜を必要とするあらゆるデバイスにとって大幅なコストダウンと発光特性をはじめとするデバイス特性の向上がはかれ、蛍光体膜の利用にとって大きな効果を発揮するものと考えられる。

【0045】次に、本発明による蛍光体膜を各種機器に適用した場合における種々な利点について、機器別に述べる。

【0046】まず、蛍光灯に利用した場合には、次のような利点がある。

- (1) 蛍光体粉末をあらかじめ作製する必要がなく、ペーストから印刷、乾燥、焼成のプロセスにより蛍光体膜ができ、工程数が少なくてすむ。
- (2) 原料を高純度化することができ、また微量元素を均一に混合できるため発光効率の向上をはかれる。このため、より薄い膜厚で、同一発光輝度が得られるため材

料の利用効率が高い。

(3) 緻密で欠陥の少ない蛍光体膜ができるため紫外線やプラズマ、電子線、イオンなどの衝撃に対する強度が高いため輝度の低下が少なく長寿命化がはかれる。

【0047】次に、VFDに利用した場合には、次のような利点がある。

(1) 蛍光灯に利用した場合と同様の利点がある。

(2) 厚膜ペースト(蛍光体粉末をペースト化したもの)に比べて均一性が高く、より高精細なパターン of 蛍光体膜が作製可能である。

【0048】PDPに利用した場合には、次のような利点がある。

(1) 蛍光灯、VFDに利用した場合と同様の利点がある。

(2) ペースト材料の選択により電極、絶縁層、保護層、蛍光体層の全層作製が可能である。

【0049】ELDに利用した場合には、次のような利点がある。

(1) 蛍光灯、PDP、VFDに利用した場合と同様の利点がある。

(2) 結晶性の高い蛍光体膜ができるため発光開始電圧の低減ができ、高価な駆動用ICが必要でなくなる。

(3) 欠陥が少ないため絶縁耐圧が向上する。

(4) ペースト材料の選択により電極、絶縁層、蛍光体層の全層作製が可能である。

【図面の簡単な説明】

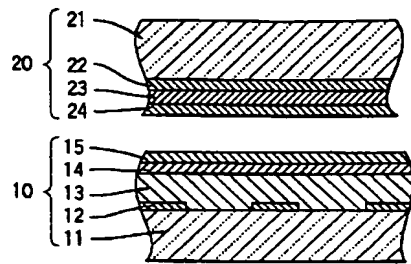
【図1】本発明による蛍光体膜を使用したプラズマディスプレイの部分拡大断面図である。

【図2】本発明による蛍光体膜を使用した蛍光表示管の部分概略断面図である。

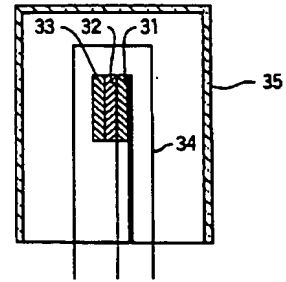
【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 10 | 表面板 |
| 11 | ガラス基板 |
| 12 | 電極(陽極) |
| 13 | 絶縁層 |
| 14 | 保護層 |
| 15 | 蛍光体膜 |
| 20 | 裏面板 |
| 21 | ガラス基板 |
| 22 | 電極(陰極) |
| 23 | 絶縁層 |
| 24 | 保護層 |
| 31 | セラミック基板 |
| 32 | 陽極プレート |
| 33 | 蛍光体膜 |
| 34 | 陰極 |
| 35 | 硬質ガラス容器 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 J 9/227

11/02

17/04

31/15

61/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

F 7250-5E

B

E

C